

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 768 730

②① N° d'enregistrement national : 97 12175

⑤① Int Cl⁶ : C 07 C 49/84, C 07 C 45/86, A 61 K 7/42

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 25.09.97.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : THOREL JEAN NOEL — FR.

⑦② Inventeur(s) : THOREL JEAN NOEL.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.03.99 Bulletin 99/12.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : GERMAIN ET MAUREAU.

⑤④ PROCÉDE DE PHOTOSTABILISATION DU 4-(TER.BUTYL) 4'-METHOXY DIBENZOYLMETHANE,
COMPOSITIONS FILTRANTES AINSI OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS.

⑤⑦ La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques à usage topique plus particulièrement destinées à la photoprotection de la peau et/ ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet (compositions ci-après dénommées plus simplement compositions anti-solaires), ainsi que leur utilisation dans l'application cosmétique susmentionnée. Plus précisément encore, elle concerne des compositions anti-solaires photostables à l'égard des UV, qui comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable, du 4-(ter. butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane à titre de filtre solaire organique actif dans l'UV-A, associé à au moins un dérivé de l'acide trimellitique à titre d'agent photostabilisant dudit filtre.

Procédé de photostabilisation correspondant et application à la protection de la peau et/ ou des cheveux contre les effets du rayonnement ultraviolet.

FR 2 768 730 - A1



1.

La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques à usage topique plus particulièrement destinées à la photoprotection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet (compositions ci-après dénommées plus simplement compositions anti-solaires), ainsi que leur utilisation dans l'application cosmétique susmentionnée. Plus précisément encore, elle concerne des compositions anti-solaires photostables à l'égard des UV, qui comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable, du 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane à titre de filtre solaire organique actif dans l'UV-A, associé à au moins un dérivé de l'acide trimellitique à titre d'agent photostabilisant, ainsi que le procédé de photostabilisation dudit filtre solaire organique actif dans l'UV-A au moyen dudit ou desdits dérivés de l'acide trimellitique.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions photo-toxiques ou photo-allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

De nombreux filtres organiques solaires capables d'absorber plus ou moins sélectivement les rayons UV-A nocifs ont été proposés à ce jour dans le domaine de la cosmétique.

Il s'avère qu'un filtre particulièrement intéressant et largement utilisé à ce jour est constitué par le 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane, qui est un filtre lipophile fortement actif dans l'UV-A.

5 Malheureusement, il se trouve que le 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane est relativement sensible au rayonnement ultraviolet (surtout UV-A), c'est-à-dire, plus précisément, qu'il présente une fâcheuse
tendance à se dégrader plus ou moins rapidement sous l'action de ce
dernier. Ainsi, ce manque substantiel de stabilité photochimique du
10 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane face au rayonnement ultraviolet
auquel il est par nature destiné à être soumis, ne permet pas de garantir
une protection constante durant une exposition solaire prolongée, de sorte
que des applications répétées à intervalles de temps réguliers et
rapprochés doivent être effectués par l'utilisateur pour obtenir une
15 protection efficace de la peau contre les rayons UV.

A la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection, la demanderesse a découvert de manière inattendue et
surprenante, qu'en associant au 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy
20 dibenzoylméthane mentionné ci-dessus une quantité efficace d'au moins
un dérivé de l'acide trimellitique, il est possible d'améliorer de manière
substantielle et remarquable, la stabilité photochimique (ou photostabilité)
du 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane.

25 Cette découverte essentielle est à la base de la présente invention.

Une autre difficulté, indépendante de celle évoquée ci-avant, rencontrée avec le 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane est qu'il
30 s'agit d'un filtre lipophile présentant la particularité mais aussi le
désavantage d'être solide à température ambiante. De ce fait, son
utilisation dans une composition cosmétique antisolaire implique certaines
contraintes au niveau de sa formulation et de sa mise en oeuvre, en
particulier lorsqu'il s'agit de trouver des solvants permettant de le
35 solubiliser correctement.

Or, il a été justement trouvé, et il s'agit là de l'un des avantages supplémentaires attachés à la présente invention, que certains des dérivés de l'acide trimellitique utilisables dans le cadre de la présente invention à titre d'agents photostabilisants constituent par ailleurs, de façon également très surprenante, des solvants intéressants pour le 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane.

Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé un nouveau procédé de stabilisation du 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement UV (longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm environ), en particulier du rayonnement solaire, ledit procédé étant essentiellement caractérisé par le fait qu'il consiste à associer au 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane une quantité efficace d'au moins un dérivé de l'acide trimellitique.

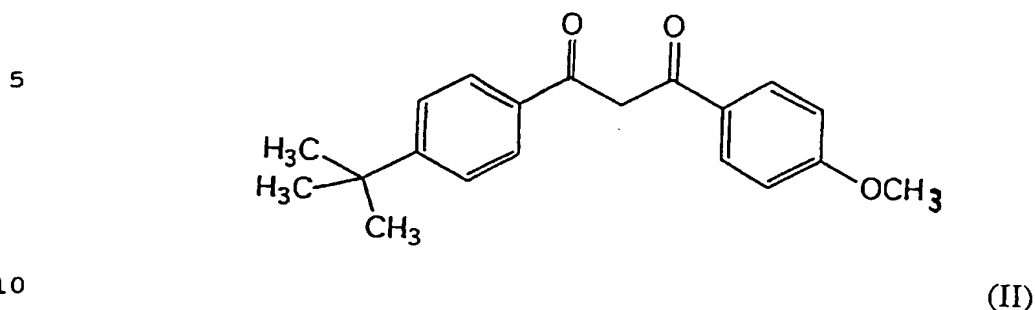
Conformément à un autre objet de la présente invention, il est également proposé de nouvelles compositions cosmétiques filtrantes photostables destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, du type comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable, du 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane à titre de filtre solaire organique actif dans l'UV-A, associé à au moins un dérivé de l'acide trimellitique à titre d'agent photostabilisant dudit filtre solaire actif dans l'UV-A.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de telles compositions comme, ou pour la fabrication de, compositions cosmétiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

D'autres caractéristiques aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

Comme indiqué précédemment, le 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane est un filtre connu en soi, actif dans l'UV-A, se

présentant sous une forme solide. Ce produit répond à la formule (II) suivante:



Ce filtre peut être présent dans les compositions selon l'invention à des concentrations comprises entre 0,1 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Au sens de la présente invention, on entend par dérivé de l'acide trimellitique, tout composé différant de l'acide trimellitique et présentant dans sa structure chimique au moins un motif dérivé de l'acide trimellitique.

Par quantité efficace de dérivés de l'acide trimellitique, on entend une quantité suffisante pour obtenir une amélioration notable et significative de la photostabilité du 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane contenu dans la composition. Cette quantité minimale en agent stabilisant à mettre en oeuvre, qui peut varier selon la nature du support cosmétiquement acceptable retenu pour la composition, peut être déterminée sans aucune difficulté au moyen d'un test classique de mesure de photostabilité.

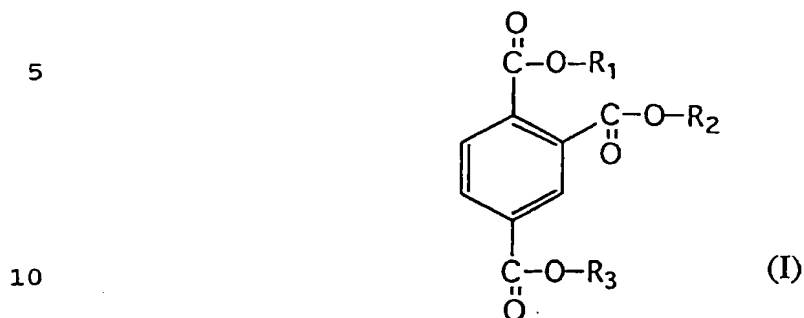
30

Le ou les dérivés de l'acide trimellitique utilisés conformément à la présente invention sont en général présents dans les compositions antisolaires finales à des teneurs comprises entre 0,5 et 50 % en poids par rapport au poids total de ladite composition, et de préférence à des teneurs comprises entre 1 et 30 % en poids.

35

5.

Les dérivés de l'acide trimellitique, plus particulièrement visés par la présente invention sont ceux répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 et R_3 qui peuvent être identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés C_1 - C_{30} , de préférence en C_1 - C_{13} et en particulier les radicaux 2-éthylhexyle, caprylyle, capryle et tridécyle, R_1 , R_2 et R_3 ne représentant pas chacun, à la fois, l'hydrogène.

A titre d'exemples de dérivés d'acides trimellitiques qui se sont avérés présenter des propriétés absolument remarquables dans l'amélioration du pouvoir photoprotecteur du 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane, on peut plus particulièrement citer:

- le trimellitate de tri tridécyle:
 R_1 , R_2 et R_3 sont identiques et représentent des radicaux tridécyle
- 25 - le trimellitate de tricaprylyle/capryle:
 R_1 , R_2 et R_3 sont identiques ou différents et représentent des radicaux caprylyle et/ou capryle
- le trimellitate de trioctyle:
 R_1 , R_2 et R_3 sont identiques et représentent des radicaux 2-éthylhexyle.

30

Par ailleurs, il a été trouvé que ces dérivés de l'acide trimellitique particuliers constituent des solvants très intéressants pour le 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane.

35

Les compositions cosmétiques antisolaires selon l'invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires

complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, hydrophiles ou lipophiles, autres bien sur que le filtre mentionné ci-avant. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre, les dérivés de la triazine, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de β,β -diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères filtres et silicones filtres.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple, des dérivés de la tyrosine ou de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase) de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs bien connus en soi agissant par blocage physique (réflexion et/ou diffusion) du rayonnement UV. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et
5 notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les poly- α -oléfines, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

10

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les
15 acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée la méthylhydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylméthylcellulose.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon
20 les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H).

Cette composition peut se présenter en particulier sous forme
25 d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

30 La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

35 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme

composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de type H/E ou E/H, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade,
5 de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de
10 shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique ou de laque pour cheveux.

Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement
15 de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner" elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions H/E ou E/H, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

20

A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion H/E ou E/H, on notera que, la phase grasse de telles émulsions peut n'être constituée pour l'essentiel ou même en totalité que par le ou les dérivé(s) de l'acide
25 trimellitique conforme(s) à l'invention tel(s) que défini(s) ci-dessus.

Comme indiqué en début de description, un autre objet de la présente invention réside dans un procédé de traitement cosmétique de la peau ou des cheveux destiné à les protéger contre les effets des rayons
30 UV consistant à appliquer sur ceux-ci une quantité efficace d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

35

Exemple 1 :

	Ethoxy-diglycol et concombre	8,00 %
	Trimellitate de tri tridécyle	5,00 %
	Méthoxycinnamate d'octyle	5,00 %
5	Butyl-méthoxydibenzoylméthane	2,00 %
	Diméthicone triméthylsiloxysilicate	3,00 %
	Acétate de tocophéryle	0,20 %
	Distéarate de sucrose	5,00 %
	Glycérine	5,00 %
10	Butyl-, Méthyl-, Propyl-paraben + Phénoxyéthanol	0,40 %
	Eau	qsp. 100 %
	Parfum	qs.

Exemple 2 :

15	Méthoxycinnamate d'octyle	6,00 %
	Butyl-méthoxydibenzoylméthane	3,00 %
	Octyl-triazone	2,00 %
	Trimellitate de trioctyle	4,00 %
	Alcool cétylique	0,50 %
20	Diméthicone	0,50 %
	Coco caprylate/caprates	8,00 %
	PVP/Copolymère Eicosène	2,00 %
	Cétyl-phosphate de potassium	2,00 %
	Méthyl- et propyl-paraben	0,25 %
25	Disodium EDTA	0,10 %
	BHT	0,05 %
	Carbomer	10,00 %
	Propylène glycol	5,00 %
	Hydroxyde de potassium	4,05 %
30	Acide phénylbenzimidazole sulfonique	2,00 %
	Acétate de tocophéryle	2,50 %
	Panthénol	1,00 %
	Eau	qsp. 100 %
	Parfum	qs.

Exemple 3 :

	Huile minérale	2,00 %
	Trimellitate de tricaprylyle/capryle	4,00 %
	Stéarate d'octyle	3,00 %
5	Isoamyl-p-méthoxycinnamate	5,00 %
	Butyl-méthoxydibenzoylméthane	1,00 %
	Diisostéarate de polyglycéryl-3	4,00 %
	PEG-20 Laurate de glycéryle	1,00 %
	Carbomer	0,4 %
10	Propylène glycol	2,00 %
	Phénoxyéthanol	0,50 %
	Méthyl-paraben	0,25 %
	Propyl-paraben	0,10 %
	Gomme de xanthane	0,30 %
15	Triéthanolamine	0,85 %
	Acide phénylbenzimidazole-sulfonique	2,5 %
	Acétyl-tyrosine	2,00 %
	Eau	qsp.100%
	Parfum	qs.

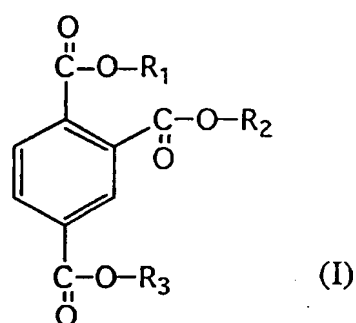
REVENDEICATIONS

1- Procédé de photostabilisation du 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane vis-à-vis du rayonnement ultraviolet, caractérisé par le fait qu'il consiste à associer au 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane
5 une quantité efficace d'au moins un dérivé de l'acide trimellitique.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit dérivé de l'acide trimellitique est choisi au sein de ceux répondant à la formule (I) suivante :

10

15

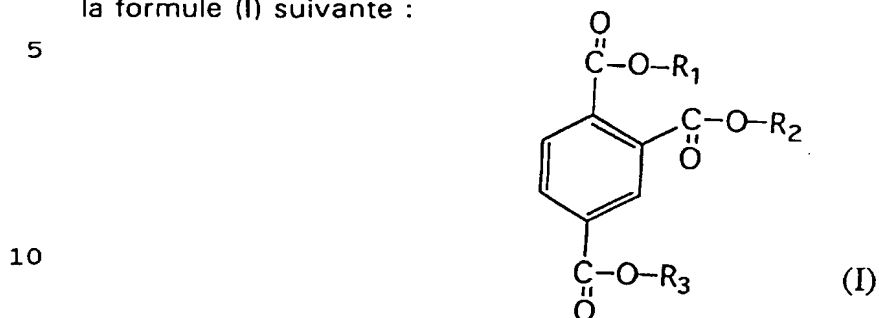


dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 et R_3 qui peuvent être
20 identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés en C_1 - C_{30} , de préférence en C_1 - C_{13} et en particulier les radicaux 2-éthylhexyle, caprylyle, capryle et tridécyle, R_1 , R_2 et R_3 ne représentant pas chacun, à la fois, l'hydrogène.

25 3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que ledit dérivé de l'acide trimellitique est choisi parmi le trimellitate de tri tridécyle, le trimellitate de trioctyle ou le trimellitate de tricaprylyle/capryle.

30 4- Composition cosmétique filtrante photostable pour la photoprotection par voie topique de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire, caractérisée par le fait qu'elles comprennent dans un support cosmétiquement acceptable du 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane à titre de filtre solaire organique actif dans l'UV-A, associé à au moins un dérivé de
35 l'acide trimellitique à titre d'agent photostabilisant dudit filtre solaire actif dans l'UV-A.

5- Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le dérivé de l'acide trimellitique est choisi au sein de ceux répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 et R_3 qui peuvent être identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés en C_1 - C_{30} , de préférence en C_1 - C_{13} et en particulier les radicaux 2-éthylhexyle, caprylyle, capryle et tridécyle, R_1 , R_2 et R_3 ne représentant pas chacun, à la fois, l'hydrogène.

6- Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que ledit dérivé de l'acide trimellitique est le trimellitate de tri tridécyle, le trimellitate de trioctyle ou le trimellitate de tricaprylyle/capryle.

7- Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée par le fait que la teneur en 4-(ter.butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane est comprise entre 0,1 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

8- Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée par le fait que la teneur en dérivé d'acide trimellitique est comprise entre 0,5 et 50% en poids par rapport au poids total de la composition et préférentiellement entre 1 et 30%.

9- Utilisation d'au moins un dérivé de l'acide trimellitique tel que défini à l'une des revendications 1 à 5 pour améliorer le pouvoir photoprotecteur d'une composition cosmétique antisolaire contenant du 4-(ter. butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2768730

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 548351
FR 9712175

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 4 387 089 A (DE POLO KARL-FRED) 7 juin 1983 * revendications *	1,4,7
A	EP 0 685 222 A (L'OREAL) 6 décembre 1995 * revendications *	1,4
A	US 5 670 140 A (A. DEFLANDRE ET AL.) 23 septembre 1997 * revendications *	1,4
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8645 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 86-294471 XP002068063 & JP 61 215 316 A (SHISEIDO CO LTD) * abrégé *	1,4
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8645 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 86-294470 XP002068064 & JP 61 215 315 A (SHISEIDO CO LTD) * abrégé *	1,4
A	US 4 940 574 A (KAPLAN CARL) 10 juillet 1990 * revendications *	4-6
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
15 juin 1998		Bonnevalle, E
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 10.82 (P4/C13)